

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-162811

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/12

---

(21)Application number : 08-320422

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 29.11.1996

(72)Inventor : NISHIMURA KUNIO  
SUDO AKITAKA

---

## (54) ELECTRODE MATERIAL FOR BATTERY AND SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase a battery capacity, restrain expansion at charging-discharging, and lengthen the service life by using a complex by taking an electrode active material in cavities inside an agglomerate formed by intertwining gaseous phase growth carbon fibers with each other, as an electrode material.

**SOLUTION:** In a block-shaped structure body that a part of mutual gaseous phase method carbon fibers having a fiber diameter of 0.01 to 5 $\mu$ m is chemically joined and fixed to carbide and has the size of 5 to 500 $\mu$ m, an agglomerate inside which micro cavities are formed in large numbers is mixed with graphite powder in the mixing ratio of 3 to 20wt.%, and is formed in a paste shape, and is applied to a current collecting body such as copper foil, and an electrode material is formed. When this electrode material is used as a negative electrode or a positive electrode, electric contact of particles of an electrode active material and the carbon fibers increases, and internal resistance is reduced, and electrolytic reaction is effectively caused, and the battery capacity is increased. Expansion of a graphite particle at charging-discharging is also restrained, and deformation of the electrode material is prevented, and the number of chargeable dischargeable times can be increased, and the service life can be lengthened.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-162811

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	Z
4/58		4/58	
10/12		10/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-320422	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月29日	(72) 発明者	西村 邦夫 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和 電工株式会社生産技術センター内
		(72) 発明者	須藤 彰孝 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和 電工株式会社生産技術センター内
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電池用電極材および二次電池

(57) 【要約】

【課題】 二次電池における充放電の繰り返しによる黒鉛粉末等の電極活物質の膨張を抑え、繰り返し充放電による電池容量の低下を防止する。

【解決手段】 樹枝状気相成長炭素繊維が絡み合って形成された凝集体を用い、この凝集体と電極活物質粉末とを混合し、活物質粉末の一部を凝集体の微細な空洞に取り込んだ状態の複合体を電極材とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長炭素繊維が絡み合って形成された凝集体の微細空洞内に電極活物質粉末が包含された複合体からなる電池用電極材。

【請求項2】 電極活物質がリチウム含有複合酸化物である請求項1記載の電池用電極材。

【請求項3】 電極活物質が黒鉛である請求項1記載の電池用電極材。

【請求項4】 電極活物質が二酸化鉛または金属鉛である請求項1記載の電池用電極材。

【請求項5】 上記凝集体が気相成長樹枝状炭素繊維を圧縮し、加熱し、さらに解砕したものである請求項1記載の電池用電極材。

【請求項6】 上記複合体には同時に炭素粉末が包含されている請求項1記載の電池用電極材。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の電池用電極材を用いてなる二次電池。

【請求項8】 請求項1、2、3、5、および6のいずれかに記載の電池用電極材を用いてなるリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、二次電池、特にリチウム二次電池、鉛二次電池などに好適な炭素繊維、特に気相成長炭素繊維（VGCF）を使用した電池用電極材（以下、電極材と略記することがある。）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の気相成長炭素繊維を用いた電極材として、特開平4-155776号公報に開示されたものがある。この先行発明の電極材は、コークスを高温熱処理して得られた黒鉛粉末と気相成長炭素繊維を混合したものであり、これをリチウムイオン二次電池の負極として使用するものである。

【0003】また、特開平4-237971号公報に記載の電極材は、メソカーボンマイクロピースと気相成長炭素繊維を混合したもので、これをやはりリチウムイオン二次電池の負極として使用するものである。これらの先行発明にあっては、二次電池の充放電を繰り返すことによって生じる電極活物質である黒鉛粉末等の膨張を防止でき、電極材の変形、破損を抑えることができ、これによって容量低下を防ぐことができるとされている。

【0004】しかしながら、これらの従来の電極材にあっては、黒鉛粉末等と気相成長炭素繊維とが単に混合された状態にあるだけであるため、黒鉛粉末等の膨潤を気相成長炭素繊維で十分抑えることができず、容量低下を防止する効果は十分とは言えない不都合がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明における課題は、充放電の繰り返しによる黒鉛粉末等の電極活

物質の膨張、変形等をより完全に抑えることができ、電池容量の低下を高度に防止することができる電池用電極材を得ることにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、気相成長炭素繊維が絡み合って形成された凝集体を用い、この凝集体の内部の空洞に電極活物質を取り込んだ複合体を電極材とすることによって解決できる。

【0007】また、本発明では、電極活物質として、黒鉛粉末以外に $\text{LiCO}_2$ などのリチウム含有複合酸化物の粉末も用いられ、この場合には導電性付与物質としてのカーボンブラック、グラファイト粉末などを同時に、上記凝集体の空洞に取り込むことが好ましい。また、その他の電極活物質として、二酸化鉛、金属鉛の粉末も使用でき、この場合には得られる電極材は密閉形鉛二次電池に利用される。

【0008】上記凝集体には、特定の気相成長法によって得られた樹枝状炭素繊維を圧縮し、高温加熱し、さらに解砕したものが好ましい。本発明の電極材は、リチウムイオン二次電池や密閉形鉛二次電池の陽極用あるいは陰極用電極材として好適である。

## 【0009】

【作用】電極活物質が凝集体の微細空洞内に取り込まれるために、電極活物質の充放電による膨張が制限され、電極体自体の変形、破壊が防止できる。または凝集体は、炭素繊維相互の接触が単なる機械的接触ではなく、炭素繊維が部分的に化学的に結合して繊維が絡みあっているため、凝集体の電気抵抗が低く、得られる電極材の内部抵抗も低くなる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明で使用される凝集体は、繊維径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の気相法炭素繊維が凝集し、その繊維相互の接点の一部がタール、ピッチなどの炭素物質の炭化物によって化学的に結合して固着された大きさが $5 \sim 500 \mu\text{m}$ のブロック状または糸鞠状の構造体であり、その内部には種々の大きさの微細空洞が形成されているものである。このような凝集体は、繊維径 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の気相成長炭素繊維を圧縮成形し、嵩密度 $0.02 \text{ g/cm}^3$ 以上の成形体とし、これを $600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800^\circ\text{C}$ 以上で加熱し、さらに機械的に解砕する方法や、該気相成長炭素繊維を $0.1 \text{ kg/cm}^2$ 以上で圧縮しながら $600^\circ\text{C}$ 以上好ましくは $800^\circ\text{C}$ 以上で加熱し、さらに解砕する方法などによって製造できる（特願平7-308406号、平成7年11月1日出願、参照）。

【0011】また、上記凝集体に使われる気相成長炭素繊維としては、特に限定されず、分岐を有しない単繊維でも、また分岐を有する繊維でもよく、これらを混合したものでもよい。また、生成したままの熱処理されていない粗製の繊維が好ましい。粗製の炭素繊維には、約5

～20重量%のタール、ピッチ等が吸着されており、これが圧縮成形時の繊維間を結合するバインダーとして機能し、さらに熱処理すると容易に炭化して繊維同士を接着する炭化物となる。もし、熱処理後の気相成長炭素繊維を使用するのであれば、ピッチ等を添加して成形することが望ましい。

【0012】また、本発明で用いられる電極活物質としては、本発明の電極材をリチウムイオン二次電池の負極とする場合には、黒鉛粉末が用いられる。ここでの黒鉛粉末としては、リチウムイオンをインターカレーション  
10 できる層状結晶構造を有するものが用いられ、002面の面間隔(d002)が0.34nm以下のものが好ましい。黒鉛粉末の粒径は平均粒径1～30μm、好ましくは2～10μmである。

【0013】上記凝集体と黒鉛粉末との混合比は、凝集体が混合物の全量の3～20重量%となるようにされる。3重量%未満では、凝集体を使用した効果が得られず、20重量%を越えると黒鉛粉末の量が減少し、電池容量が低下する。黒鉛粉末と凝集体とは、十分に混合することが重要であり、混合後の状態において黒鉛粒子が  
20 凝集体の炭素繊維に絡み付いた状態、凝集体の内部の空洞に黒鉛粒子が取り込まれた状態あるいはこれがさらに絡み合った状態となっていることが必要である。このための混合には、混合物に十分な剪断力を作用させるヘンシェルミキサーやスバルタンリュウザなどが用いられる。

【0014】この例での電極材を用いた合剤の具体的構造としては、凝集体と黒鉛粉末とを混合し、これに必要に応じて導電性付与剤としてのカーボンブラック等を添加し、これに結着剤としてのフッ素樹脂などを加えてよく混合してペースト状となし、このものを集電体となる銅箔、ステンレス鋼ネットなどの金属材に塗布、乾燥したシート状のものや集電体となる金属材上に塗布、成形したブロック状のものなどがある。

【0015】この例の電極活物質として黒鉛粉末を用い電極材では、負極に限らず、正極に用いることもできる。この場合には、負極には金属リチウムが用いられる。

【0016】また、リチウムイオン二次電池の正極とする場合には、電極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ あるいはこれらのCo、Mnの一部をCo、Mn、Fe、Ni等で置換したリチウム複合酸化物の粉末が用いられる。これらのリチウム複合酸化物は、Li、Co、Mn、Fe、Niなどの炭酸塩や酸化物を混合し、焼成することによって得られ、焼成物を粉砕して粉末とする。

【0017】リチウム複合酸化物粉末を活物質とした場合には、導電性付与剤として、カーボンブラック、黒鉛粉末が添加され、これに上記凝集体を加えて混合することにより、電極材となる。ここでの混合も先の例と同様  
50

でリチウム酸化物粉末と凝集体を十分に剪断力を作用させて混合することが必要となる。凝集体の混合割合は、リチウム複合酸化物と凝集体との混合物全量の5～20重量%とされ、5重量%未満では凝集体添加効果が発現せず、20重量%を越えると活物質が減少し、電池容量が低下する。この例での電極材を用いた合剤の具体的な構造は、先の例と同様である。

【0018】また、本発明の電極材は、密閉形の鉛二次電池(鉛蓄電池)の電極材として使用できる。この場合の正極用電極材を用いた合剤の具体的構造は、例えば活物質としての二酸化鉛粉末と上記凝集体とを混合し、これに硫酸水溶液を加えてペースト状とし、このペーストを鉛合金などからなる格子状の集電体に塗布、充填し、乾燥したものなどがある。

【0019】また、負極用電極材を用いた合剤の具体的構造としては、例えば活物質としての金属鉛粉末と上記凝集体とを混合し、これに硫酸水溶液を添加してペーストとし、このペーストを鉛又は鉛合金からなる格子状の集電体に塗布、充填し、乾燥したものなどが挙げられる。

【0020】このような構造の電極材にあっては、電極活物質の粒子が凝集体の微細空洞内に取り込まれ、あるいは粒子が凝集体の炭素繊維に絡み付くので、個々の粒子と炭素繊維との接触確率が増加し、電気的接触点が大幅に増大する。このため、電流が極めて流れ易くなり、内部抵抗が低下し、かつ活物質が無駄なく有効に電解反応に関与し、電池容量も増大する。

【0021】さらに、電極活物質が黒鉛粉末の場合には、上記作用効果に加えて、黒鉛粒子の大部分が凝集体内の微細空洞に取り込まれるため、充放電による黒鉛粒子の膨張が抑えられる。このため、電極材自体が膨潤し、変形することがなく、充放電の繰り返しによる電池容量の低下が防止され、長寿命となる。

【0022】本発明の電極材を用いて二次電池を構成するには、リチウムイオン二次電池の場合では、例えば上述した正極用のシート状電極合剤と負極用のシート状電極合剤との間にポリプロピレン不織布などからなるシート状のセパレータを挟み込み、この積層物を渦巻状に巻回する。このもののそれぞれの合剤の集電体にリード線を取り付けて、缶体に収容し、過塩素酸リチウムなどのリチウム塩を溶解したエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの電解液を注入するなどの方法で行われる。勿論、これ以外の種々の形態を取りうることは説明するまでもない。

【0023】以下、具体例を示す。

(実施例1) 本実施例では、図1に示す構造のコイン型リチウムイオン電池を作成した。図中符号1は電池ケース、2は封口板であり、これらは、耐電解液性のステンレス鋼板からなるものである。電池ケース1内には、ステンレス鋼ネットからなる正極集電体3がスポット溶接

によって取り付けられている。この正極集電体3には正極電極材4が設けられて、正極となっている。この正極電極材4は、黒鉛粉末95重量部と上記凝集体5重量部とを混合し、この混合物8重量部に対してフッ素樹脂結着剤2重量部を加え、ヘンシェルミキサーによって混合した合剤0.2gを正極集電体3上に充填、成形したものである。

【0024】上記黒鉛粉末には、温度3000℃で加熱処理した人造黒鉛電極(d002=0.338nm)を粉砕して平均粒径5μmとしたものを用いた。上記凝集体には、分枝状の気相成長炭素繊維を圧縮成形し、嵩密度0.06g/cm<sup>3</sup>とした成形体を1300℃で熱処理し、さらに2800℃で5分間加熱し黒鉛化したものを解砕して大きさが100~300μmのブロック状のもの(d002=0.339nm)を用いた。

【0025】正極電極体4上には微孔性のポリプロピレン製セパレータ5が設けられ、このセパレータ5上には円板状の金属リチウムの負極6が設けられ、この負極6は封口板2に接合されている。符号7は、ポリプロピレン製のバックリングである。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容積混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度となるように溶解した溶液を用いた。このコイン型電池の寸法は、直径20\*

\*mm、厚さ1.6mmであった。

【0026】(比較例1)実施例1において、人造黒鉛電極粉砕粉末8重量部に対してフッ素樹脂結着剤2重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合した合剤0.2gを正極集電体3上に充填、成形した以外は同様にしてコイン型電池を作成した。

【0027】(比較例2)実施例1において、人造黒鉛電極粉砕粉末95重量部と、特公昭62-49363号公報に示された方法で合成された平均繊維径0.2μm、平均繊維長さ30μmの気相成長炭素繊維をアハゴン中で2800℃で5分間加熱して部分的に黒鉛化した炭素繊維5重量部とを混合し、この混合物8重量部に対してフッ素樹脂結着剤2重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合した合剤0.2gを正極集電体3上に充填、成形した以外は同様にしてコイン型電池を作成した。

【0028】これら3種のコイン型電池について、100mHz時の内部抵抗値、正極黒鉛粉末の重量エネルギー密度、充放電回数を測定した。充放電条件は、電流密度0.3mA/cm<sup>2</sup>、充電終止電圧3.0V、放電終止電圧0Vで、定電流充放電を行った。結果を表1、表2、表3に示す。

【0029】

【表1】

電池	内部抵抗値(Ω)100mHz時
実施例1	219Ω
比較例1	315Ω
比較例2	250Ω

【0030】

※30※【表2】

電池	エネルギー密度 (mAh/g)
実施例1	340
比較例1	240
比較例2	280

【0031】

★★【表3】

電池	充放電回数
実施例1	402回
比較例1	78回
比較例2	290回

【0032】(実施例2)実施例1で使用した正極を負極とし、集電体のステンレス鋼ネットを封口板にスポット溶接した。正極として、LiCoO<sub>2</sub>80重量部と実施例1での凝集体10重量部とフッ素樹脂結着剤100重量部とをヘンシェルミキサーで混合した合剤0.4gをチタン製ネットの正極集電体とともにケース内に充填、成形したものをを用いた以外は実施例1と同様にして

ボタン電池を作成した。

【0033】このボタン電池について、充放電電流密度2.0mA/cm<sup>2</sup>、充電終止電圧4.0V、放電終止電圧2.7Vの条件下で定電流充放電試験を行った。その結果、重量エネルギー密度は140mAh/gであり、500サイクルの充放電後において初期エネルギー密度の94%を維持していた。

【0034】（比較例3）実施例2において、正極として、 $\text{LiCoO}_2$  8重量部とアセチレンブラック1重量部とフッ素樹脂結着剤1重量部とをヘンシェルミキサーで混合した合剤0.4gを用いた以外は同様にして、ボタン電池を作成した。このものについて、実施例2と同様の試験条件で充放電試験を行ったところ、重量エネルギー密度は120mAh/gであり、500サイクルの充放電後において初期エネルギー密度の70%を維持していた。

【0035】（比較例4）実施例2において、正極として $\text{LiCoO}_2$  8重量部と、比較例2で使用した気相炭素繊維1重量部とフッ素樹脂結着剤1重量部をヘンシェルミキサーで混合した合剤0.4gを用いた以外は同様にしてボタン電池を作成した。このものについて、実施例2と同様の試験条件で充放電試験を行ったところ、重量エネルギー密度は130mAh/gであり、500\*

\*サイクルの充放電後において初期エネルギー密度の78%を維持していた。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電極材によれば電極活物質の粒子が凝集体の微細空洞内に取り込まれたり、粒子が炭素繊維に絡み付いたりして、粒子と炭素繊維との接触確率が増加して粒子と炭素繊維との電気的接触が多くなり、かつ凝集体自体の電気抵抗も低いので、内部抵抗が小さく、活物質の無駄がなく、有効に電解反応に関与するので、電池容量が増大する。また、黒鉛粉末を活物質とした場合には、黒鉛粒子の充放電に起因する膨張が抑えられ、電極材の膨張、変形が防止されて充放電可能な回数が増し、長寿命となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例におけるボタン電池の例を示す概略断面図である。

【図1】

